

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278426

(43)公開日・平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/03	L Q F			
C 0 8 K 3/34				
5/46				
C 0 8 L 33/06	L J E			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-75550

(22)出願日 平成6年(1994)4月14日

(71)出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72)発明者 友重 義博

兵庫県尼崎市西立花町5丁目7-2-402

(72)発明者 西 義一

兵庫県尼崎市大島2丁目35-5

(72)発明者 田中 秀一

兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7-1-205

(72)発明者 大貫 孝司

兵庫県尼崎市西立花町1-6-12

(72)発明者 的場 康夫

兵庫県西宮市柏堂町9番8-104号

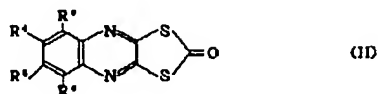
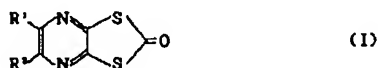
(74)代理人 弁理士 門多 透

(54)【発明の名称】 ブレンドゴム加硫用組成物

(57)【要約】

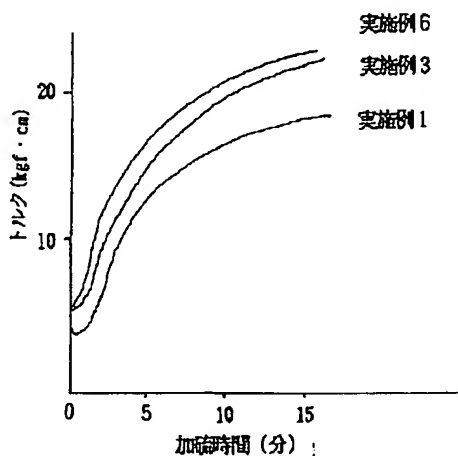
【構成】 重量単位で (a) エピクロルヒドリン系重合体ゴム40～99%、(b) ハロゲン含有アクリルゴム60～1%よりなるブレンドゴム100部に対して、(c) 一般式(I)で表される2,3-ジメルカプトピラジン誘導体又は一般式(II)で表される2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体0.1～10部、(d) ハイドロタルサイト類0.1～20部を含む加硫用組成物。

【化1】



(R¹ ~ R⁴ は各水素原子又はC₁ ~ C₄ のアルキル基)

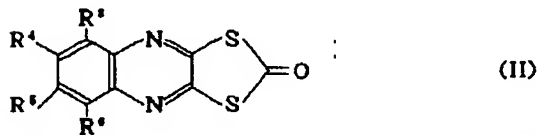
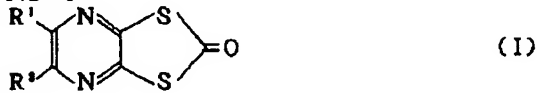
【効果】 速やかな加硫速度と長期保存性に優れた加硫用組成物が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エピクロルヒドリン系重合体ゴム40～99重量%、(b) ハロゲン含有アクリルゴム1～60重量%よりなるブレンドゴム100重量部に対して、(c) 下記一般式(I)で表される2,3-ジメルカプトピラジン誘導体又は下記一般式(II)で表される2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体0.1～10重量部及び(d) ハイドロタルサイト類0.1～20重量部を含むことを特徴とするブレンドゴム加硫用組成物。

【化1】



(但し、R¹ R² R³ R⁴ R⁵ 及びR⁶ は同一でも異なる*20 I)



(但し、xは1～10、yは1～5、wは実数を表す)で表される請求項1～4のいずれかに記載の加硫用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は改善された物性を有するエピクロルヒドリン系重合体ゴムとハロゲン含有アクリルゴムとのブレンドゴム加硫用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エピクロルヒドリン系ゴムとハロゲン含有アクリルゴムとのブレンドゴムは従来公知の加硫剤、例えば2-メルカプトイミダゾリンにより加硫されることが知られている。この加硫ゴムはハロゲン含有アクリルゴムによる耐熱老化性とエピクロルヒドリン系重合体ゴムによる耐燃料油性との改善効果を併せ持つことも知られている。しかしながら、この両者のそれぞれに有効な加硫剤は通常異なるものであり、両者に共通の加硫剤であっても互に加硫速度が異なるために、加工上あるいは加硫後の物性において必ずしも十分な結果が得られていない。即ち上記の加硫剤、2-メルカプトイミダゾリンにおいては、ハロゲン含有アクリルゴムの加硫速度が遅く、このためエピクロルヒドリン系重合体ゴムとのブレンドゴムの加硫物は、例えば圧縮永久歪性について十分な結果が得られていない。

【0003】本出願人は先にこのような技術的課題を解決する目的で、上記ブレンドゴムに対して2,3-ジメルカプトピラジン誘導体もしくは2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体と受酸剤となる金属化合物、例えば※50

* についてもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す)

【請求項2】 2,3-ジメルカプトピラジン誘導体がピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5-エチルピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5,6-ジメチルピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5-n-ブチルピラジン-2,3-ジチオカーボネートの少なくとも1種である請求項1に記載の加硫用組成物。

【請求項3】 2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体がキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、6-イソプロピルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、5,8-ジメチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネートの少なくとも1種である請求項1に記載の加硫用組成物。

【請求項4】 2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体が6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネートである請求項1に記載の加硫用組成物。

【請求項5】 ハイドロタルサイト類が下記一般式(II

※マグネシア、消石灰、ケイ酸カルシウムのような周期律表第II族金属の化合物、あるいは周期律表第IVA族金属の化合物とを含む加硫物性に優れたブレンドゴム加硫用組成物を提案している(特開昭59-1565号)。しかしここに例示されている受酸剤を用いた加硫用組成物は保存中に加硫が進行して粘度が上昇し、賦形が困難になる等、保存安定性に難点があり、その改善が望まれていた。

30 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のように速やかな加硫速度と改善された加硫物性を有するとともに、長期の保存安定性に優れたエピクロルヒドリン系重合体ゴムとハロゲン含有アクリルゴムとのブレンドゴム加硫用組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

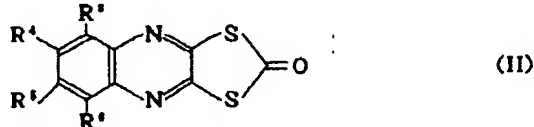
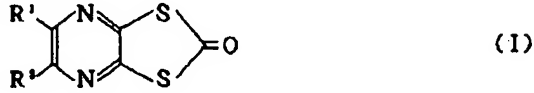
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記ブレンドゴムの組成物について鋭意研究の結果、特定の2,3-ジメルカプトピラジン誘導体もしくは2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体と金属化合物としてハイドロタルサイト類を配合することにより、上述の目的を達成し得ることを見出し本発明を完成したものである。

【0006】本発明はすなわち、(a) エピクロルヒドリン系重合体ゴム40～99重量%、(b) ハロゲン含有アクリルゴム1～60重量%とよりなるブレンドゴム100重量部に対して、(c) 下記一般式(I)で表される2,3-ジメルカプトピラジン誘導体又は下記一般式(II)で表される2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体0.1～10重量部及び(d) ハイドロタルサイ

ト類0.1~20重量部を含むことを特徴とするブレンドゴム加硫用組成物である。

【0007】

【化2】



(但し、 R^1 R^2 R^3 R^4 R^5 及び R^6 は同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す)

【0008】本発明のエピクロロヒドリン系重合体ゴムとは、エピクロロヒドリン単独重合体ゴムあるいはエピクロロヒドリンと他のエポキシドとの共重合体ゴムを総称し、例えばポリエピクロロヒドリンゴム、エピクロロヒドリン-アリルグリシジルエーテル共重合体ゴム、エ

ピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド-アリルグリシジルエーテル共重合体ゴム等の単独重合体ゴム、二元共重合体ゴム、三元共重合体ゴムが代表例として挙げられる。

【0009】本発明においてはこれ等の単一ゴムあるいは2種以上の混合ゴムとして使用される。共重合体ゴムの場合、その構成成分であるエピクロロヒドリンが20~99モル%で他のエポキシドが1~80モル%のものが加硫物の物性上好ましい。例えば上記のエピクロロヒ

ドリン-アリルグリシジルエーテル共重合体ゴムにおいてはエピクロロヒドリン80~99モル%、アリルグリシジルエーテル1~20モル%のゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴムにおいては、エピクロロヒドリン25~90モル%、エチレンオキシド10~75モル%のゴム、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド-アリルグリシジルエーテル共重合体ゴムにおいては、エピクロロヒドリン24~80モル%、エチレンオキシド19~75モル%、アリルグリシジルエーテル1~20モル%のゴムがそれぞれ好ましく用いられる。またその分子量は、ムーニー粘度表示によって通常用いられる M_{1+4} 100℃ 30~150程度のものがそのま

ま用いられる。

【0010】本発明において用いられるハロゲン含有アクリルゴムは、アクリル酸エステル系単量体40~99.9重量%、加硫成分としてのハロゲン含有単量体10~0.1重量%及びこれ等の単量体と共重合可能な少なくとも1種の他の単量体30~0重量%よりなる共重合体である。アクリル酸エステル系単量体としては、アルキルアクリレート、アルコキシアクリレート、アルキ

ルチオアルキルアクリレート、シアノアルキルアクリレート等がある。これ等を具体的に例示すれば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、エチルチオエチルアクリレート等を挙げることができる。ハロゲン含有単量体としてはビニルクロロアセテート、アリルクロロアセテート、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルビニルエーテル、5-クロロメチル-2-ノルボルネン、5-クロロアセトキシメチル-2-ノルボルネン等がある。共重合可能な他の単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、イソブチレン、アクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等のビニル化合物あるいはビニリデン化合物、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アルキレングリコールジアクリレート、アルキレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のポリエン化合物がある。またその分子量はムーニー粘度表示によって通常用いられる M_{1+4} 100℃ 20~100程度のものがそのまま用いられる。

【0011】本発明組成物におけるブレンドゴムのブレンド割合は、エピクロロヒドリン系重合体ゴム40~99重量%、ハロゲン含有アクリルゴム1~60重量%であり、好ましくは前者が45~95重量%、後者が55~5重量%の範囲である。エピクロロヒドリン系重合体ゴムが上記範囲未満であれば組成物の加硫速度が低下し、一方ハロゲン含有アクリルゴムが上記範囲未満であれば加硫物の耐熱性の改良を実質的に望みえない。

【0012】本発明組成物の一般式(I)で表される2,3-ジメルカプトピラジン誘導体を例示すると、ピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5-エチルピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5,6-ジメチルピラジン-2,3-ジチオカーボネート、5-n-ブチルピラジン-2,3-ジチオカーボネート等が挙げられる。また一般式(II)で表される2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体を例示するとキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、6-イソプロピルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート、5,8-ジメチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート等が挙げられる。この中特に6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネートが好ましい。一般式(I)又は一般式(II)で表される加硫剤の配合量はブレンドゴムの合計量100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部用いられる。配合量がこの範囲未満では加硫速度が低下し、一方この範囲を越えると得られた加硫物が剛直になり過ぎてゴム加硫物に通常期待される物性が得られなくなる。

【0013】本発明に用いられる(c)成分のハイドロタルサイト類は、下記一般式(III)

5



6

(III)

(但しxは1~10、yは1~5、wは実数を表す)で示される。これ等の化合物を例示すれば、 $\text{Mg}_{4.5} \text{Al}_2 (\text{OH})_{13} \text{CO}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_{4.5} \text{Al}_2 (\text{OH})_{13} \text{CO}_3$ 、 $\text{Mg}_4 \text{Al}_2 (\text{OH})_{12} \text{CO}_3 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5 \text{Al}_2 (\text{OH})_{14} \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3 \text{Al}_2 (\text{OH})_{10} \text{CO}_3 \cdot 1.7 \text{H}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。

【0014】これ等のハイドロタルサイト類は、本発明組成物のブレンドゴムの合計量100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部の範囲で用いられる。この範囲の量未満では本発明の目的とする速やかな加硫速度と良好な保存安定性を共に達成することが困難であり、またこの範囲を超えても特に効果が増大することはない。

【0015】このようなハイドロタルサイト類は耐水性の良好なハロゲン含有エラストマーを与える受酸剤として公知である(特開昭57-151652号公報)。また塩素化ポリエチレンを有機過氧化物等により加硫を行なう際、ハイドロタルサイト類を配合して耐熱性を向上させる事も知られている(特開昭62-7754号公報、特開昭62-7755号公報等)。しかしながらハイドロタルサイト類と特定の加硫剤である2,3-ジメルカプトピラジン誘導体又は2,3-ジメルカプトキノキサリン誘導体とを組合せることによってエピクロヒドリン系重合体ゴムとハロゲン含有アクリルゴムとのブレンドゴム加硫用組成物の保存安定性が改善されることについては全く開示されていない。

【0016】本発明加硫用組成物において、加硫速度の調整、加硫物の熱安定性を見地から受酸剤となる金属化合物を更に用いることもできる。それ等の化合物には周期律表第II族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期律表第IVA族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩等がある。具体的な例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、*

*酸化錫、リサージ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸錫、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等を挙げることができる。また本発明の組成物には、上記の他に当該技術分野で行われる各種の老化防止剤、充填剤、補強剤、可塑剤、加工助剤、顔料、難燃剤等を任意に配合できる。

【0017】また加硫速度を調整する目的で公知の加硫促進剤、加硫遅延剤を配合することは有効である。これ等加硫促進剤の例としては、硫黄、チウラムスルフィド類、モルホリンボリスルフィド類、アミン類、アミンの弱酸塩類、塩基性シリカ、四級アンモニウム塩類、四級ホスホニウム塩類等を挙げることができる。一方、加硫遅延剤としては、N-シクロヘキシルチオフタルイミド等を挙げることができる。

【0018】本発明組成物の配合方法としては、従来ポリマー加工の分野において利用されている任意の手段、例えばミキシングロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー類等を利用することができる。本発明の組成物は、通常100~200℃に加熱することで加硫物とすることができる。加硫時間は温度によって異なるが0.5~300分の間で行われるのが普通である。加硫成型の方法としては、金型による圧縮成型、射出成型、スチーム缶、エアバス、赤外線あるいはマイクロウエーブによる加熱等任意の方法を用いることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により具体的に説明する。

実施例1~7、比較例1~5

第1表に示す各配合物を60~70℃のオープンロールで混練し、その保存安定性を第2表に示す。また各配合物のシート化したものを混練直後に金型に入れ、170℃、80kg/cm²で15分間加圧成型を行った。得られた各加硫物の物性試験を行い、その結果を第3表に示す。また実施例1、3、6及び比較例1、2、3の配合物の加硫曲線を、混練直後にJSRキュラストメーターIII型を用いて、振幅角3°、170℃で測定し、その結果を図1~3に示す。

【0020】

【表1】

第 1 表

配合 (重量部)	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ポリビニルピリジン ^{※1}	70						
ECB-ED共重合体 ^{※1}		90	70	50	70	70	
ECB-ED-AGE共重合体 ^{※2}							70
メチル含有アクリル ^{※3}	30						
メチル含有アクリル ^{※3}		10	30	50	30	30	30
PEP オクチン酸 ^{※4} (増粘剤)	40	40	40	40	20	40	40
塩基性物質 ^{※4}					20		
アセチルアセト ^{※5} (加工助剤)	2	2	2	2	2	2	2
ニグロシン ^{※6} (老化防止剤)	1	1	1	1	1	1	1
メチルメタクリレート ^{※7}		3	3	3	3		3
メチルメタクリレート ^{※8}	5						
メチルメタクリレート ^{※9}						7	
消石灰						3	
マギネツ	3						
DBU ^{※10} と フェノール ^{※11} との 1:2 混合物 (促進剤)	1	1	1	1		1	1
N-メチルピペリジン ^{※12} (遅延剤)	1	1	1	1	1	1	1
ビタワン-2,3-ジメチル ^{※13} (加工助剤)	1.5				1.5		
6-メチルピペリジン-2,3-ジメチル ^{※14} (加工助剤)		2	2	2		2	2
トリアジン ^{※15} (加工助剤)							

【0021】

* * 【表2】

第 1 表 (つづき)

配合 (重量部)	比較例				
	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂					
ECH-EO共重合体	70	70	70	100	30
ECH-EO-AGE共重合体					
アクリル樹脂					
アクリル樹脂	30	30	30		70
FEF オキシゲン (補強剤)	40	40	40	40	40
塩基性シリカ					
ソルビタモノステアレート (加工助剤)	2	2	2	2	2
Niクワテラセオレート (老化防止剤)	1	1	1	1	1
ハイドロキサイト				3	3
ハイドロキサイト			5		
ハイドロキサイト					
消石灰	3				
マグネシア		3	3		
DBU *10 と フェノール樹脂との 1:2 混合物 (促進剤)	1			1	1
N-シクロヘキシルチオフタリミド (遅延剤)	1	1	1	1	1
ビス(2,3-ジブチル)- (加工助剤)					
6-メチルノキソリン-2,3-ジブチル- (加工助剤)	2			2	2
トリチンアミン酸 (加工助剤)		1	1		

【0022】第1表において

- *1 「エポクロマーH」(商品名 ダイソー社製、ML1+4 100℃ 50)
 *2 「エポクロマーC」(商品名 ダイソー社製、エポクロルヒドリン/エチレンオキシド(50/50モル比)共重合体、ML1+4 100℃ 65)
 *3 「エポクロマーCG-104」(商品名 ダイソー社製、エポクロルヒドリン/エチレンオキシド/アクリルグリシジルエーテル(63/34/3モル比)共重合体、ML1+4 100℃ 65)
 *4 エチルアクリレート/ビニルクロロアセテート、97/3重量比、ML1+4 100℃ 55
 5 エチルアクリレート/ブチルアクリレート/メト

*キシエチルアクリレート/2-クロロエチルビニルエーテル、60/20/15/5重量比
 ML1+4 100℃ 35

*6 「カープレックス#1120」(商品名 塩野義製薬社製)

*7 $Mg_{4.5} Al_2 (OH)_{13} CO_3 \cdot 3.5 H_2 O$

*8 $Mg_{4.5} Al_2 (OH)_{13} CO_3$

*9 $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2 O$

*10 1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7

【0023】

【表3】

第 2 表
ムーニー・スコッチ・テスト
ローター、125℃

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
(混練直後)							
V ₀ (最低粘度)	55	62	60	57	64	61	54
T ₅ (5%以上昇に要する時間、分)	21.5	16.5	19.3	17.5	15.1	11.3	21.5
(35℃、75%相対湿度 3日後)							
V ₀ (最低粘度)	61	63	62	60	69	71	55
T ₅ (5%以上昇に要する時間、分)	14.3	11.0	12.8	11.4	7.7	6.5	14.9

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
(混練直後)					
V ₀ (最低粘度)	61	60	58	62	58
T ₅ (5%以上昇に要する時間、分)	10.4	11.5	26.1	16.0	24.2
(35℃、75%相対湿度 3日後)					
V ₀ (最低粘度)	> 200	> 200	130	64	61
T ₅ (5%以上昇に要する時間、分)			2.1	11.5	9.2

【0024】

* * 【表4】
第 3 表

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
基礎物性							
100%モジュラス (MPa)	2.7	3.1	3.3	3.2	2.9	3.7	3.0
引張強さ (MPa)	13.5	15.5	15.3	14.7	16.4	15.2	15.2
破断時伸び (%)	770	850	800	740	810	660	810
硬度 (JISA)	72	69	69	68	68	73	69
圧縮永久歪 (%) (125℃、7時間、25%圧縮)	32	27	24	24	36	29	25
耐油性							
体積膨張度 (%) (燃料油 C, 40℃、70時間浸漬)	+52	+46	+56	+61	+58	+54	+58
耐熱老化性 (キャーボン中 175℃、70時間)							
引張強さ変化率 (%)	-40	-88	-64	-33	-53	-39	-55
破断時伸び変化率 (%)	-36	-74	-41	0	-40	-55	-63
硬度変化 (ポイント)	-1	-18	-10	-3	-7	-4	-2

【0025】

※50※ 【表5】

第3表(つづき)

	比較例				
	1	2	3	4	5
基礎物性					
100%モジュラス (MPa.)	2.8	2.6	1.7	3.0	2.4
引張強さ (MPa.)	14.7	13.1	10.5	15.2	7.5
破断時伸び (%)	880	910	1030	840	630
硬度 (JISA)	69	66	62	69	65
圧縮永久歪 (%) (125℃, 7時間, 25%圧縮)	31	54	81	29	45
耐油性					
体積増大率 (%) (燃料油C, 40℃, 70時間浸漬)	+56	+61	+73	+41	+82
耐熱老化性 (オイル中 175℃, 70時間)					
引張強さ変化率 (%)	-64	-66	-73	軟化し	-35
破断時伸び変化率 (%)	-40	-41	-90	測定	-5
硬度変化 (ポイント)	-11	-10	-7	不能	0

【0026】以上の表において各実施例はハイドロタルサイト類を配合しない例(比較例1)、及びハイドロタルサイト類を配合せず本発明と異なる加硫剤を使用した例(比較例2)と比べて、第2表に示すように保存安定性が大幅に改善されていることが判る。ハイドロタルサイト類と本発明と異なる加硫剤とを組合せた配合例(比較例3)は、図1、2に示すように各実施例と比べ加硫速度が著しく遅れている。ハロゲン含有アクリルゴムを含まないエピクロルヒドリン系ゴムを使用した例(比較例4)は耐熱老化性が悪く、またブレンドゴム比が本発明範囲外である例(比較例5)は、加硫速度が遅いため*

*引張強さ、圧縮永久歪が低下した耐油性も劣る。

【0027】

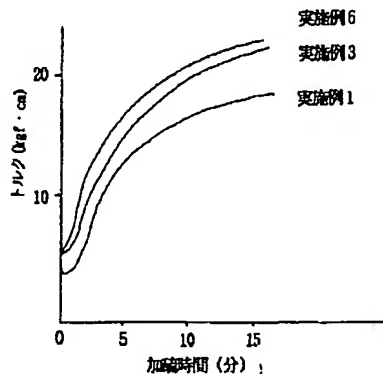
【発明の効果】本発明によれば、速やかな加硫速度と改善された加硫物性とともに長期の保存安定性に優れたエピクロルヒドリン系重合体ゴムとハロゲン含有アクリルゴムとのブレンドゴム加硫用組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、3、6における組成物の混練直後の加硫曲線である。

【図2】比較例1～3における組成物の混練直後の加硫曲線である。

【図1】



【図2】

